

LIGHT ABSORBING ANTIREFLECTION GLASS SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

Patent number: JP2002008566
Publication date: 2002-01-11
Inventor: HORIE NORITOSHI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: G02B1/11; C03C17/34; C03C17/36; C23C14/06;
C23C14/34; H01J9/20; H01J29/88; G02B1/10;
C03C17/34; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34;
H01J9/20; H01J29/88; (IPC1-7): H01J29/88;
C03C17/34; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34;
G02B1/11; H01J9/20
- european: C03C17/34D4B
Application number: JP20000183043 20000619
Priority number(s): JP20000183043 20000619

Report a data error here

Abstract of JP2002008566

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light absorbing antireflection glass substrate of which, surface resistance before and after heat treatment varies little from each other, when heat-treated during cathode ray picture tube manufacturing process, and to provide a manufacturing method of the same. **SOLUTION:** The light absorbing antireflection glass substrate is composed of a glass base constituting a display surface of a cathode ray tube on which, a film of either silicon oxide, silicon oxide nitride, or silicon nitride of 1-15 nm, and a light absorbing film of 5-70 nm, and a film with low refractive index of 50-300 nm, in this sequence.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Family list**1** family member for: **JP2002008566**

Derived from 1 application

**1 LIGHT ABSORBING ANTIREFLECTION GLASS SUBSTRATE AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME****Inventor:** HORIE NORITOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**EC:** C03C17/34D4B**IPC:** G02B1/11; C03C17/34; C03C17/36 (+18)**Publication info:** JP2002008566 A - 2002-01-11

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8566

(P 2 0 0 2 - 8 5 6 6 A)

(43) 公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|-----------------------------------|------|------------|------------|
| H01J 29/88 | | H01J 29/88 | 2K009 |
| C03C 17/34 | | C03C 17/34 | Z 4G059 |
| 17/36 | | 17/36 | 4K029 |
| C23C 14/06 | | C23C 14/06 | N 5C028 |
| 14/34 | | 14/34 | N 5C032 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全4頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-183043(P 2000-183043)

(22) 出願日 平成12年6月19日(2000.6.19)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 堀江 則俊

千葉県船橋市北本町1丁目10番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光吸収性反射防止ガラス基体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 陰極線管作製工程中の熱処理を施しても、熱処理前後で表面抵抗値の変化が少ない光吸収性反射防止ガラス基体とその製造方法の提供。

【解決手段】 陰極線管の表示面を構成するガラス基体上に、1～15nmの、シリコン酸化物膜、シリコン酸窒化物膜またはシリコン窒化物膜と、5～70nmの光吸収膜と、50～300nmの低屈折率膜とがこの順に設けられてなる光吸収性反射防止ガラス基体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陰極線管の表示面を構成するガラス基体の観察者側表面に、該ガラス基体からのアルカリ成分の拡散を防止する膜として膜厚が1～15nmである、シリコン酸化物膜、シリコン酸窒化物膜またはシリコン窒化物膜が設けられ、その上に膜厚が5～70nmである光吸収膜が1層以上設けられ、最外層に膜厚が50～300nmである低屈折率膜が設けられてなる光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項2】ガラス基体側から、ガラス基体からのアルカリ成分の拡散を防止する膜と、光吸収膜と、光吸収膜の酸化を防止する膜として膜厚が1～20nmの金属膜または金属窒化物膜と、低屈折率膜とがこの順に設けられてなる請求項1に記載の光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項3】ガラス基体側から、ガラス基体からのアルカリ成分の拡散を防止する膜と、光吸収膜と、光吸収膜の酸化を防止する膜として膜厚が1～20nmの金属膜または金属窒化物膜と、光吸収膜と、低屈折率膜とがこの順に設けられてなる請求項1に記載の光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項4】光吸収膜の酸化を防止する膜が、シリコン膜またはシリコン窒化物膜である請求項2または3に記載の光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項5】低屈折率膜がシリコン酸化物膜である請求項1、2、3または4に記載の光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項6】光吸収膜がチタン、ジルコニウム、ニオブおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする膜である請求項1、2、3、4または5に記載の光吸収性反射防止ガラス基体。

【請求項7】陰極線管の表示面を構成するガラス基体の観察者側表面に、該ガラス基体からのアルカリ成分の拡散を防止する膜として、シリコン酸化物膜、シリコン酸窒化物膜またはシリコン窒化物膜を1～15nmの膜厚で形成し、その上に1層以上の光吸収膜を5～70nmの膜厚で形成し、最外層に低屈折率膜を50～300nmの膜厚で形成する光吸収性反射防止ガラス基体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光吸収性反射防止ガラス基体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、陰極線管（CRT）からの電磁波の漏洩やCRT表面での外光の映り込みなど作業環境の改善が求められている。これらの要求に応えるための手段として、CRTのパネルガラス表面に導電性の反射防止膜を設けることが提案されている（特表平5-502311、特表平6-510382）。

【0003】しかし、パネルガラスはCRT作製工程でパネルとファンネルを接合するために450℃程度の熱処理工程を経ることから、前記の導電性の反射防止膜は熱による酸化を受け、所望の電気特性を発現し得ない。熱による酸化に対しての対策として、例えば導電膜を酸化から保護する膜を導電膜上に設ける方法が提案されている（特開平9-156964）。しかし、CRT作製工程中の熱処理後に表面抵抗値が変化することが多かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、CRT作製工程中の熱処理を施しても、表面抵抗値の変化が少ない光吸収性反射防止ガラス基体とその製造方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、陰極線管の表示面を構成するガラス基体の観察者側表面に、該ガラス基体からのアルカリ成分の拡散を防止する膜（以下、拡散防止膜という）として膜厚（幾何学的膜厚をいう、以下同じ。）が1～15nmである、シリコン酸化物膜、シリコン酸窒化物膜またはシリコン窒化物膜が設けられ、その上に膜厚が5～70nmである光吸収膜が1層以上設けられ、最外層に膜厚が50～300nmである低屈折率膜が設けられてなる光吸収性反射防止ガラス基体とその製造方法を提供する。

【0006】本発明は、CRT作製工程中のさまざまな熱処理によって表面抵抗値が変化するのは、熱処理工程において、パネルガラスからNaなどのアルカリ成分や酸素が拡散することが原因であるという知見に基づきなされたものである。本発明における拡散防止膜が、熱処理工程におけるアルカリ成分や酸素の拡散を低減し、熱処理による表面抵抗値の変化を抑える。すなわち、本発明における拡散防止層を有する膜構成とすれば、拡散防止膜を有さない膜構成に比べて、CRT作製工程中熱処理後の表面抵抗値の変化が抑えられる。

【0007】本発明の光吸収性反射防止ガラスは、観察者側からの可視光に対する反射率450～650nmの波長域における平均反射率が0.1～1.5%であることが好ましい。本発明の光吸収性反射防止ガラス基体は、大気雰囲気、450℃、1時間の熱処理後の透過率の変化（熱処理後の透過率－熱処理前の透過率）が5%以下、特に4%以下であることが好ましい。

【0008】本発明の光吸収性反射防止ガラス基体としては、特に、1）ガラス基体側から、拡散防止膜と、光吸収膜と、光吸収膜の酸化を防止する膜（以下、酸化防止膜という）として膜厚が1～20nmである、金属膜または金属窒化物膜と、低屈折率膜とがこの順に設けられてなる光吸収性反射防止ガラス基体、または、2）ガラス基体側から、拡散防止膜として膜厚が1～15nmである、シリコン酸化物膜、シリコン酸窒化物膜または

シリコン窒化物膜と、光吸収膜と、酸化防止膜と、光吸収膜と、低屈折率膜とがこの順に設けられてなる光吸収性反射防止ガラス基体、であることが好ましい。

【0009】本発明における低屈折率膜としては、屈折率が1.35~1.7(特に1.46~1.52)である膜であることが好ましく、機械的耐久性、化学的耐久性の観点からは、シリコン窒化物膜(屈折率は1.46~1.47)であることが好ましい。低屈折率膜の膜厚は、特に70~130nm、さらには、80~120nmであることが好ましい。

【0010】本発明における光吸収膜としては380~780nmにおいて消光係数が0.8~4.0である膜であることが好ましい(本発明における光吸収膜とは可視光域において当該膜による透過率減衰が認められる膜をいう。)。特に可視光領域での低反射領域が広がることから、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする膜であることが好ましい。チタン、ジルコニウム、ニオブおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする光吸収膜は導電性を有し、帯電防止能や電磁波遮蔽能を発現できる。

【0011】本発明の光吸収性反射防止ガラス基体は、帯電防止能や電磁波遮蔽能の観点から、表面抵抗値が50~2000Ω/□であることが好ましい。本発明の光吸収性反射防止ガラス基体は、大気雰囲気中、450℃、1時間の熱処理後の表面抵抗値の変化率(熱処理後の表面抵抗値-熱処理前表面抵抗値)/熱処理前の表面抵抗値)が30%以下、特に10%以下であることが好ましい。

【0012】また、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびハフニウムからなる群から選ばれる1種以上の金属の窒化物を主成分とする光吸収膜は、熱に対する安定性の観点から、パラジウム、金、銀およびニッケルからなる群から選ばれる1種以上の金属を含有する光吸収膜であることが好ましい。光吸収膜は単膜で、または複数の膜が積層されて構成される。複数の膜が積層されて構成される場合でも全膜厚は5~70nmとする。また、光吸収膜/酸化防止膜/光吸収膜/低屈折率膜のように光吸収膜を複数用いる場合は、各光吸収膜の膜厚をそれぞれ5~70nmとする。光吸収膜の膜厚は、特に7~30nmであることが好ましい。

【0013】酸化防止膜としては、光吸収膜を構成する材料とは異なる材料で構成され、特にシリコン膜またはシリコン窒化物膜であることが好ましい。本発明における陰極線管の表示面を構成するガラス基体としては、CRTのパネルガラスなどが挙げられる。本発明における拡散防止膜、光吸収膜、酸化防止膜、低屈折率膜は、各種方法で成膜できる。良好な膜質の膜が得られることから、各膜ともスパッタリング法、特に直流反応性スパッタリング法で成膜されることが好ましい。

【0014】

【実施例】(例1) CRT用パネルガラスを真空チャンバ内に設置後、約 2.6×10^{-1} Paまで排気した。その後、Ar/N₂体積比が70/30の混合ガスを導入し、放電圧力を 4×10^{-1} Paに設定し、シリコンターゲットを用いて直流反応性スパッタリング法によりCRT用パネルガラスの観察者側表面に膜厚5nmのシリコン窒化物膜(拡散防止膜)を成膜した。次に、同様のガス雰囲気中でチタン金属ターゲットにより、膜厚12nmのチタン窒化物膜(光吸収膜)を成膜し、続けてシリコンターゲットを用いて前記同様のガス雰囲気中で膜厚5nmのシリコン窒化物膜(酸化防止膜)を成膜した。

【0015】続いて、 3×10^{-1} Paまで排気した後、Ar/O₂体積比が65/35の混合ガスを導入し、最外層として屈折率が1.46、膜厚100nmのシリコン窒化物膜(低屈折率膜)を成膜し、本発明の光吸収性反射防止ガラス基体(例1A)を得た。得られた光吸収性反射防止ガラス基体について、450℃、1時間、大気雰囲気中での熱処理を行い、熱処理前後での膜のみの透過率(「膜透過率」)、観察者側からの可視光に対する450~650nmでの平均反射率(「膜面平均反射率」)、観察者側とは逆側からの可視光に対する450~650nmでの平均反射率(「裏面平均反射率」)、視感反射率、表面抵抗値をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。なお、表中の「前」、「後」はそれぞれ熱処理前、熱処理後を意味する。また、比較として、拡散防止膜を設けない以外は前記と同様に成膜し、光吸収性反射防止ガラス基体(例1B)を作製し、前記と同様に測定した。

【0016】なお、前記の各種特性の測定方法は、以下のとおりである。膜面平均反射率については光入射角10°で測定し、450~650nmでの平均反射率を算出した。また裏面平均反射率については板厚が2mmのフロートガラスに例1と同じ膜を成膜した後、ガラス面(膜が成膜されていない面)側からの反射率を測定し、450~650nmでの平均反射率を算出する、という擬似的な方法で行った。視感反射率はJIS Z 8105で規定されている380~780nmでの反射率を示す。表面抵抗値については約50mm角のサンプルの両端に超音波を用いたハンダ付け方法により電極を設置し、これらの両電極間での抵抗値を測定した。

【0017】(例2~9)膜構成を表1のように変更した以外は例1と同様に成膜し、得られた光吸収性反射防止ガラス基体(例2A~例9A)について例1と同様に測定した。また、比較としてそれぞれについて拡散防止膜を設けない以外は同様に成膜して得た光吸収性反射防止ガラス基体(例2B~例9B)についても同様に測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、表中のSiN_xはシリコン窒化物膜、TiN_xはチタン窒化物膜、SiO_xはシリコン窒化物膜、ZrN_xはジルコニウ

μ窒化物膜、Pd:TiN₂は、PdをTiに対して3 at%含有するチタン窒化物膜、Ni:TiN₂はNiをTiに対して7 at%含有するチタン窒化物膜の意である。
【0018】
【表1】

| 例 | 膜構成 (数値は膜厚(nm)を示す。) | | | | | 膜透過率 (%) | | | 膜面平均反射率 (%) | | | 表面反射率 (%) | | | 視感反射率 (%) | | | 表面抵抗値 (Ω/□) | | |
|----|------------------------|--------|-----------|--------|---------|-------------|------|-----|----------------|------|-------|--------------|------|------|--------------|------|-------|----------------|-----|-------|
| | | | | | | 前 | 後 | 変化 | 前 | 後 | 変化 | 前 | 後 | 変化 | 前 | 後 | 変化 | 前 | 後 | 変化(%) |
| 1A | G | 5SiNx | 12TiNx | 5SiNx | 100SiOx | 76.0 | 78.0 | 2.0 | 0.25 | 0.28 | 0.03 | 7.5 | 6.5 | -1.0 | 0.50 | 0.40 | -0.10 | 245 | 255 | 4.1 |
| 1B | G | — | 12TiNx | 5SiNx | 100SiOx | 76.0 | 81.0 | 5.0 | 0.25 | 0.35 | 0.10 | 7.0 | 7.5 | 0.5 | 0.50 | 0.45 | -0.05 | 250 | 290 | 18.0 |
| 2A | G | 3SiNx | 9TiNx | 40SiNx | 13TiNx | 48.0 | 50.0 | 2.0 | 0.30 | 0.30 | 0 | 8.0 | 9.0 | 1.0 | 0.35 | 0.30 | -0.05 | 85 | 85 | 0 |
| 2B | G | — | 9TiNx | 40SiNx | 13TiNx | 48.0 | 55.0 | 7.0 | 0.30 | 0.45 | 0.15 | 8.0 | 12.0 | 4.0 | 0.40 | 0.35 | -0.05 | 85 | 95 | 11.8 |
| 3A | G | 3SiNx | 15TiNx | 80SiOx | — | 63.0 | 67.0 | 4.0 | 0.35 | 0.30 | -0.05 | 9.5 | 9.0 | -0.5 | 0.25 | 0.26 | 0.01 | 190 | 195 | 2.6 |
| 3B | G | — | 15TiNx | 90SiOx | — | 63.0 | 68.5 | 5.5 | 0.35 | 0.35 | 0 | 10.0 | 10.5 | 0.5 | 0.25 | 0.33 | 0.08 | 190 | 225 | 18.4 |
| 4A | G | 7SiOx | 12ZrNx | 95SiOx | — | 80.0 | 83.0 | 3.0 | 0.25 | 0.25 | 0 | 10.5 | 10.0 | -0.5 | 0.30 | 0.35 | 0.05 | 300 | 335 | 11.7 |
| 4B | G | — | 12ZrNx | 95SiOx | — | 80.0 | 87.5 | 7.5 | 0.30 | 0.45 | 0.15 | 10.5 | 12.0 | 1.5 | 0.30 | 0.45 | 0.15 | 300 | 420 | 40.0 |
| 5A | G | 10SiOx | 12Pd:TiNx | 95SiOx | — | 77.0 | 80.0 | 3.0 | 0.20 | 0.20 | 0 | 7.0 | 7.0 | 0 | 0.23 | 0.25 | 0.02 | 260 | 265 | 1.9 |
| 5B | G | — | 12Pd:TiNx | 95SiOx | — | 77.0 | 81.5 | 4.5 | 0.20 | 0.25 | 0.05 | 7.0 | 8.0 | 1.0 | 0.23 | 0.27 | 0.04 | 260 | 275 | 5.8 |
| 6A | G | 6SiNx | 15TiNx | 55SiNx | 90SiOx | 60.5 | 64.5 | 4.0 | 0.15 | 0.15 | 0 | 9.5 | 9.0 | -0.5 | 0.25 | 0.26 | 0.01 | 270 | 285 | 5.8 |
| 6B | G | — | 15TiNx | 55SiNx | 90SiOx | 60.0 | 65.5 | 5.5 | 0.20 | 0.25 | 0.05 | 10.0 | 11.5 | 1.5 | 0.25 | 0.30 | 0.05 | 270 | 305 | 13.0 |
| 7A | G | 12SiOx | 17ZrNx | 3SiNx | 92SiOx | 68.0 | 70.5 | 2.5 | 0.15 | 0.15 | 0 | 10.5 | 10.5 | 0 | 0.30 | 0.32 | 0.02 | 230 | 240 | 4.3 |
| 7B | G | — | 17ZrNx | 3SiNx | 92SiOx | 67.5 | 72.0 | 4.5 | 0.15 | 0.25 | 0.10 | 11.0 | 12.5 | 1.5 | 0.30 | 0.39 | 0.09 | 230 | 330 | 43.5 |
| 8A | G | 3SiNx | 10TiNx | 45SiNx | 12TiNx | 52.0 | 55.0 | 3.0 | 0.15 | 0.15 | 0 | 8.5 | 8.0 | -0.5 | 0.33 | 0.35 | 0.02 | 180 | 190 | 5.6 |
| 8B | G | — | 10TiNx | 45SiNx | 12TiNx | 52.5 | 56.5 | 4.0 | 0.20 | 0.25 | 0.05 | 8.5 | 7.5 | -1.0 | 0.33 | 0.41 | 0.08 | 180 | 205 | 13.9 |
| 9A | G | 4SiNx | 8Ni:TiNx | 50SiNx | 15TiNx | 47.5 | 50.0 | 2.5 | 0.15 | 0.15 | 0 | 8.0 | 8.5 | 0.5 | 0.28 | 0.30 | 0.02 | 85 | 90 | 5.9 |
| 9B | G | — | 8Ni:TiNx | 50SiNx | 15TiNx | 47.0 | 52.0 | 5.0 | 0.15 | 0.30 | 0.15 | 6.5 | 7.5 | 1.0 | 0.28 | 0.35 | 0.07 | 85 | 115 | 35.3 |

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、CRT作製工程中の熱

処理を施しても、熱処理前後で表面抵抗値の変化が小さい光吸収性反射防止ガラス基体が得られる。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|---------------------------|------|--------------|-----------|
| G 0 2 B 1/11 | | H 0 1 J 9/20 | A |
| H 0 1 J 9/20 | | G 0 2 B 1/10 | A |

Fターム(参考) 2K009 AA05 AA06 AA07 AA08 AA12
BB02 CC02 CC03 DD04
4G059 AA07 AC04 AC11 DA09 EA05
EA12 EA13 EB04 GA02 GA04
GA12 GA14
4K029 AA09 BA46 BA58 BA60 BC07
BD00 CA04 GA01
5C028 AA01 AA07
5C032 AA02 DD02 DE01 DE02 DE03
DF05 DG01 DG02